

溶剂对甲基丙烯酸三丁基锡酯与甲基丙烯酸甲酯辐射共聚的影响

赵秉熙 陈道勇 田民权 陈昆松 胡克良 朱清仁

(中国科学技术大学, 合肥)

韩哲文

(华东化工学院, 上海)

摘要 以 FT-IR 为定量工具^[1], 分别测定了以环己烷、甲苯、氯仿、正丁醇、吡啶为溶剂 20℃ 时甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)辐射共聚的共聚参数。观察到表征 TBTM 活性的参数 $\ln \frac{1}{r_1}$ 与溶剂的偶极矩成一线性关系; 溶剂的极性对 TBTM 与 MMA 共聚的反应活性有影响。溶剂极性增加, TBTM 反应活性下降。

关键词 溶剂效应, 辐射共聚, 甲基丙烯酸三丁基锡酯, 甲基丙烯酸甲酯, 共聚活性

用 TBTM 与 MMA 的共聚物为基料制成的船舶防污涂料、其缓释放性能及抗污性能比直接将小分子有机锡掺入软沥青中制成的涂料性能优越得多。因此, 近年来人们正在对 TBTM 与 MMA 及其他单体共聚体系进行研究, 以期达到更有效地控制有机锡碎片释放, 延长涂料使用寿命, 减少环境污染的目的。本文选用了环己烷、甲苯、氯仿等不同溶剂, 用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线引发, 加入微量水作为离子清除剂, 确保共聚按自由基机理进行。在各种溶剂制成的溶液中, 以不同浓度配比的 TBTM 和 MMA 在除氧和 20℃ 下共聚。用 FT-IR 为定量手段测定共聚物组成和共聚参数。

实 验

1. **TBTM 及 MMA 单体的合成及纯化** 方法见文献[2]。
2. **溶剂** 环己烷、甲苯、氯仿、正丁醇和吡啶均为分析纯试剂, 提纯方法见文献[3]。
3. **真空封管** 将不同摩尔比 $M_1/M_2 (M_{\text{TBTM}}/M_{\text{MMA}})$ 的两种单体的溶液, 移入拉有细颈的玻璃管, 液氮冷冻后抽真空至 0.1 Pa, 充氮, 融化, 再冷冻抽真空, 如此反复三次, 用火焰于细管处将管口封闭。
4. **辐射共聚** 用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线辐照各封管, 剂量率为 $4 \times 10^5 \text{ Gy/h}$, 辐照 30 min, 用适当的沉淀剂沉淀共聚物, 用甲苯溶解, 再沉淀, 反复三次。真空干燥 24 h 后称重, 测定其共聚转化率。
5. **红外光谱测定** 将共聚物溶入少量苯, 在 NaCl 晶片上涂膜, 待溶剂挥发后, 用 FT-IR 谱仪测定红外吸收光谱。

结 果 与 讨 论

1. 工作曲线

测得一组已知的不同摩尔比 m_1/m_2 的 PTBTM 与 PAMM 的共混物样品的 FT-IR 的红外光

其中在 $1672-1550\text{ cm}^{-1}$ 及 $1781-1672\text{ cm}^{-1}$ 分别归属为 PTBTM 中及 PMMA 中的羰基吸收, 用 FTIR 中的计算机积分程序算出各峰的峰面积及各样品的两羰基峰面积比 $A_{1672-1550}/A_{1781-1672}$ 。各以峰面积比与对应样品的摩尔比 m_1/m_2 作图(图2)得到一工作曲线。考虑到共聚物中各羰基

所处的状态与共混物中的相似, 因此, 在测得的共聚物中 $1672-1550\text{ cm}^{-1}$ 处吸收为共聚物中 TBTM 单元的羰基吸收, 而 $1781-1672$ 处的羰基吸收到为 MMA 单元的羰基吸收^[2]。附典型的共混物及共聚物的红外吸收峰 $1550-1781$ 处吸收峰叠加图。(见图1和图3)

2. 竞聚率

由红外光谱测得各共聚物的峰面积比 $A_{1672-1550}\text{ cm}^{-1}/A_{1781-1672}$, 从工作曲线上查出对应的共聚物组成比 m_1/m_2 列于表1。

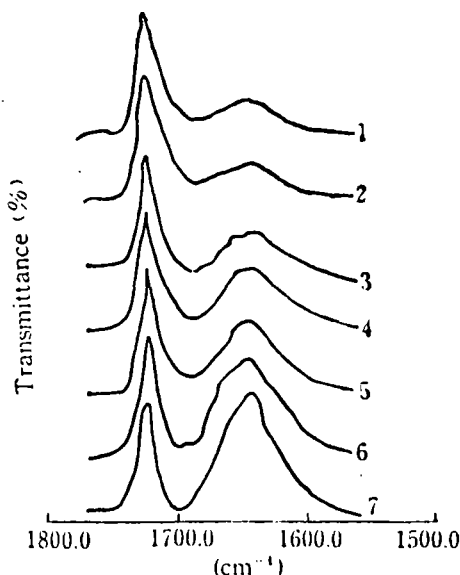


Fig 1. Infrared absorbance spectra of blend of PTBTM and PMMA m_1/m_2 : (1)0.2 (2)0.4 (3)0.6 (4)0.8 (5)1.0 (6)1.2 (7)1.6

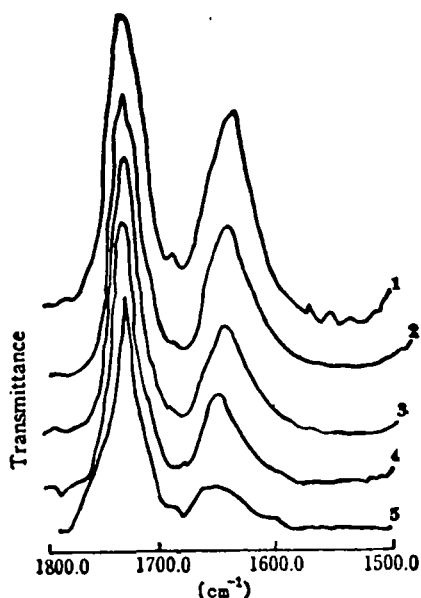


Fig 3. Infrared absorbance spectra of poly TBTM-co-MMA m_1/m_2 : (1) 0.74 (2)0.70 (3)0.50 (4)0.42 (5)0.35

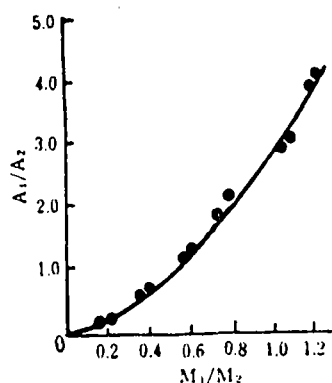


Fig 2. Work curve of M_1/M_2 to A_1/A_2

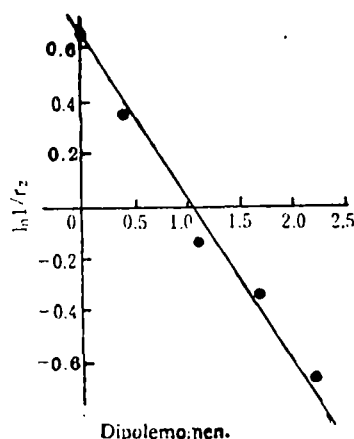


Fig 4. The linear fit between dipolemoment and $\ln \frac{1}{r_2}$

$$\text{令} [\text{TBTM}] = M_1, [\text{MMA}] = M_2, \frac{M_1}{M_2} = R, m_1/m_2 = \rho$$

根据 Mayo-Lewis 式:

$$R - \frac{R}{\rho} = r_1 \frac{R^2}{\rho} - r_1^2 [4],$$

用线性回归法: 令

$$y = R - \frac{R}{\rho}, \quad X = \frac{R^2}{\rho}$$

则

$$-r_2 = \frac{\Sigma y - r_1 \Sigma y}{n}$$

$$r_1 = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

$$r = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{\sqrt{[n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2][n \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2]}}$$

分别求得竞聚率 r_1 , r_2 及线性相关系数 r , 列于表 2.

3. 溶剂偶极矩与 $\ln \frac{1}{r_2}$ 的关系

$\ln \frac{1}{r_2}$ 对溶剂偶极矩作图, 可见近似成一直线关系 (见图 4)。且随着溶剂的极性增大, $\ln \frac{1}{r_2}$ 减小。 $\frac{1}{r_2}$ 减小, 即随着溶剂极性的增大, TBTM 的共聚活性随之下降。对于自由基共聚合, 溶剂极性对单体活性的影响可以忽略不计^[4], 这一点可以从自由基增长反应中活化能的差别很小来加以解释, 但本文的结果并不符合这一规律。

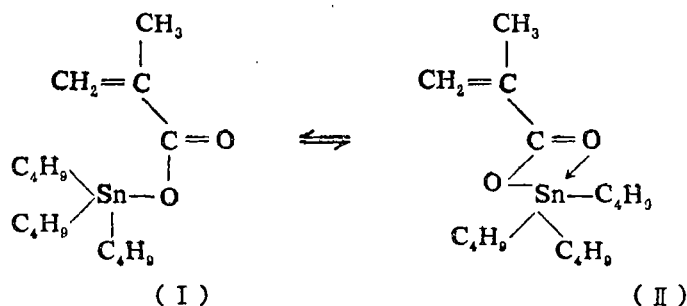
Tab 1. Data of the Copolymerization (20°C)

Number	Solvent	Ratio of monomer		$\frac{A_{1672-1550}}{A_{1781-1673}}$	Ratio of copolym.		Conversion (%)
		M_1/M_2	f_1		m_1/m_2	F_1	
1-1	C ₆ H ₁₂	0.21	0.1735	0.4172	0.350	0.2481	7.1
1-2	C ₆ H ₁₂	0.28	0.2188	0.6032	0.420	0.2598	6.3
1-3	C ₆ H ₁₂	0.35	0.2598	0.7951	0.505	0.3355	4.7
1-4	C ₆ H ₁₂	0.53	0.3464	1.2810	0.700	0.4118	4.6
2-1	C ₇ H ₈	0.20	0.1667	0.3301	0.280	0.2188	7.4
2-2	C ₆ H ₆	0.335	0.2509	0.6101	0.430	0.3007	7.7
2-3	C ₆ H ₆	0.41	0.2908	0.8042	0.510	0.3377	<10
2-4	C ₆ H ₆	0.60	0.3750	1.2531	0.680	0.4048	<10
3-1	CHCl ₃	0.20	0.1667	0.1648	0.16	0.1937	<10
3-2	CHCl ₃	0.335	0.2509	0.3121	0.270	0.3126	<10
3-3	CHCl ₃	0.41	0.2908	0.5817	0.380	1.2754	<10
3-4	CHCl ₃	0.60	0.3750	0.7453	0.480	0.3243	<10
4-1	C ₆ H ₅ N	0.21	0.1736	0.1132	0.115	0.1031	<8
4-2	C ₅ H ₅ N	0.28	0.2188	0.1612	0.155	0.1342	<8
4-3	C ₆ H ₅ N	0.35	0.2593	0.2062	0.195	0.1632	<8
4-4	C ₆ H ₅ N	0.53	0.3464	0.3634	0.300	0.2308	<8
4-5	C ₆ H ₅ N	0.64	0.3902	0.3873	0.365	0.2674	<8
5-1	C ₄ H ₉ OH	0.20	0.1667	0.1447	0.140	0.1228	<8
5-2	C ₄ H ₉ OH	0.335	0.2509	0.2531	0.230	0.1870	<10
5-3	C ₄ H ₉ OH	0.41	0.2908	0.3374	0.285	0.2218	<10
5-4	C ₄ H ₉ OH	0.60	0.3750	0.5952	0.420	0.2958	<10

Tab 2. Monomer reaction ratios (r_1 , r_2)

Solvent	C_6H_{12}	C_7H_8	$CHCl_3$	C_4H_9OH	C_6H_5N
Dipolemoment	0	0.39	1.10	1.68	2.2
r_1	0.707	0.662	0.747	0.700	0.676
r_2	0.512	0.700	1.17	1.430	1.870
r	99.8%	99.4%	98%	99.5%	99.9%
$\ln \frac{1}{r_2}$	0.669	0.357	-0.157	-0.358	-0.626

红外光谱测定结果为 TBTM 在苯、甲苯、环己烷、石油醚中的羰基吸收波数为 $\nu_{C=O} = 1672 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, 远低于酯类中羰基的吸收波数。造成羰基吸收波数较低的原因是由于 Sn 原子核外的空的 d 轨道与羰基中氧原子配位所致, 然而 TBTM 中 Sn 原子连有三个体积庞大的丁基使, 得这种分子内配位较为拥挤, 另外由于丁基基团较大, 其热运动较慢以及丁基基团的供电性, 都使得 $Sn-O$ 的 $d \leftarrow p$ 配键较弱。可以设想, 其中能量较大的分子由于上述动态及静态因素的影响而不能形成分子内的锡-氧配位, 以至溶液中存在如下可逆过程



随着溶剂极性的增大, 极化作用增强, 分子结构 (I) 由于具有较大的极性, 使得与极性溶剂的相容性增加而稳定性增加, 因而分子结构 (I) 在分子中的比例增加。由于分子结构 (I) 中 Sn 原子与双键 $=CH_2$ 基团在分子的同一侧、长的丁基链势必为双键碳上 H 原子的反应设置空间障碍, 使应反变得困难。另外由于极性增大, 极化作用增强, TBTM 分子极化程度增加, 使被扭曲使得锡原子脱离配位的趋势增加。

综上所述, 由于溶剂极性增加, 使得溶液中 TBTM 分子中非配位成分增大, 由于非配位的 TBTM 的庞大的取代基团产生的空间障碍, 使得反应变得困难。

参 考 文 献

- 1 韩哲文, 张其锦, 陈昆松. 合成橡胶工业, 1986, (2), 111
- 2 Garg B K, Covrdor J, Subramarrian R V. J. Macromol. Sci. Chem., A 11, 1977, 1567
- 3 韩广甸, 赵树纬, 李述文等编译. 有机化学制备手册, 上册, 化学工业出版社
- 4 Geoge. Oridian. Principles of Polymerization McGraw-Hill book company. New York (Copyright. 1970, 382)
- 5 韩哲文, 徐钟德. 高分子学报, 1989, (2), 129

(稿件收到日期: 1991 年 6 月 26 日)

(下转第 181 页 See p 181)

参 考 文 献

- 1 Sungurov A YU, Sharlaeva T M. *Int. J. Radiat. Biol.*, 1988, 53(3):501
- 2 Leyko W, Bartosz G. *Int. J. Radiat. Biol.*, 1986, 49(5):743
- 3 康鑫, 方允中. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, 8(4):199
- 4 谢国梁等; 林念芸主编. 辐射研究与辐射工艺学术论文集, 上海: 上海医科大学出版社, 1990:122

(稿件收到日期: 1991年5月7日)

CHANGES OF THYMOCYTE MEMBRANE FLUIDITY IN MICE INDUCED BY LOW DOSE ^{60}Co γ IRRADIATION

Xie Guoliang Yao Yanyu Hao Chunfong Sun Fujun Wang Lihong

(Hebei Institute of Radiation Health, Shijiazhuang)

ABSTRACT The changes of thymocyte membrane fluidity in mice induced by low-dose ^{60}Co γ irradiation from pyrene fluorescent probe were reported. The results showed that the fluidity was decreased with increase of irradiation dose (0.25—1.00 Gy). The relationship between the ratio of I_1/I_2 or I_3/I_2 and irradiation dose were significantly correlative. From 0.50 to 1.00 Gy both ratios were significantly different as compared with control. The results can be used as sensitive indexes for early radiation effects.

KEYWORDS Low-dose ionizing radiation, Thymocyte, Fluidity of cell membrane, Fluorescent probe.

(上接第 173 页 Continued from P 173)

EFFECT OF SOLVENTS ON COPOLYMERIZATION OF TRIBUTYL TIN METHACRYLATE WITH METHYL METHACRYLATE

Zhao Bingxi Chen Daoyong Tian Minquan Chen Kunsong Hu Keliang Zhu Qingren

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Han Zhewen

(College of Chemical Industry of Eastern China, Shanghai)

ATSTRACT In this paper, the radical copolymerization of TBTM with MMA initiated by radiation in various solvents were studied and the reactivity ratios were also calculated. It is found that there is nearly linear relationship between dipolemoment of solvents and copolymerization activity of TBTM. The charging in the structuer of TBTM in different solvents, which bring steric hindrance to the copolymerization, was presented to explain these results.

KEYWORDS Solvents effect, Radiation Copolymerization, TBTM (tributyltin methacrylate), MMA (methyl methacrylate), Copolymerization activity